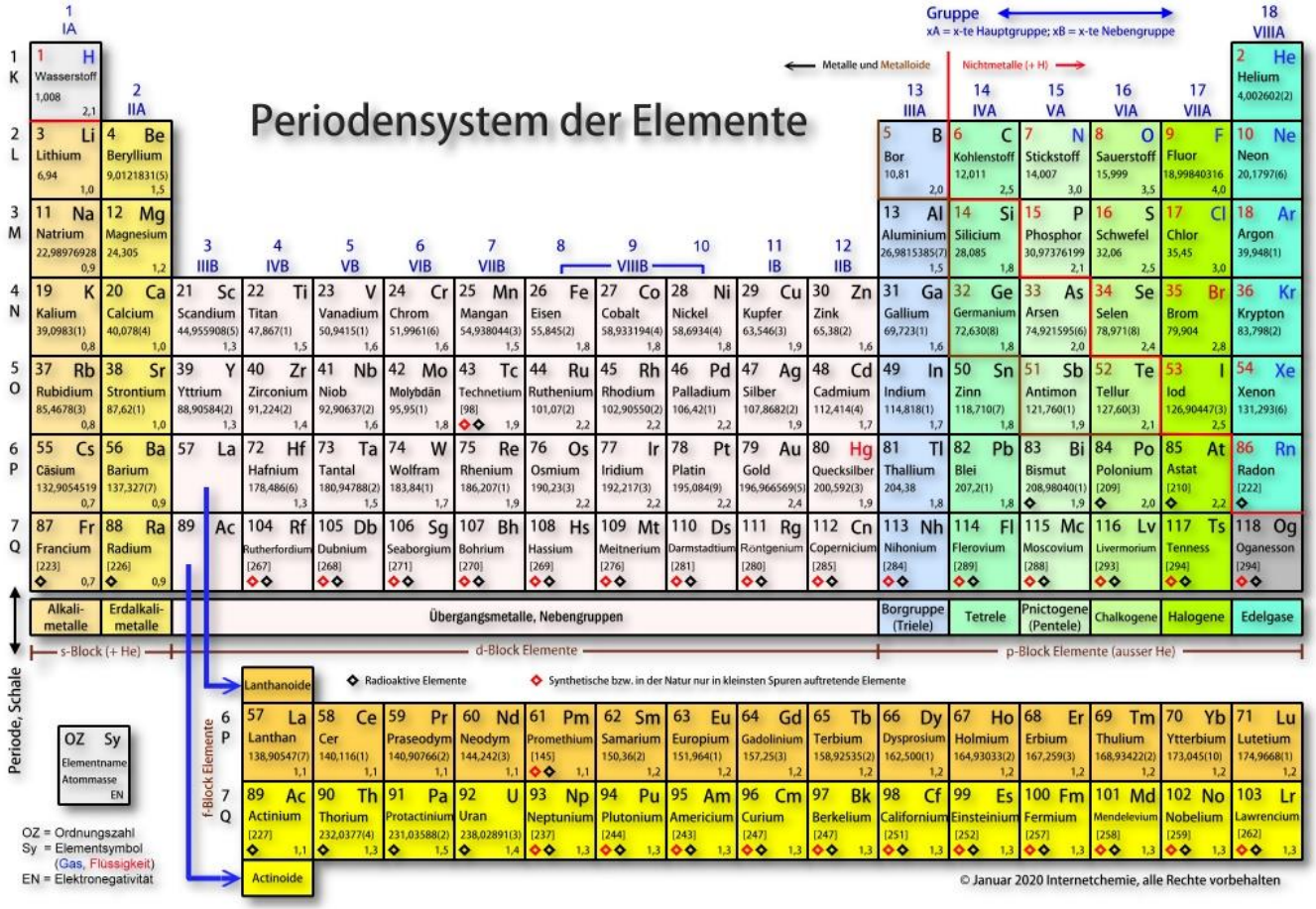
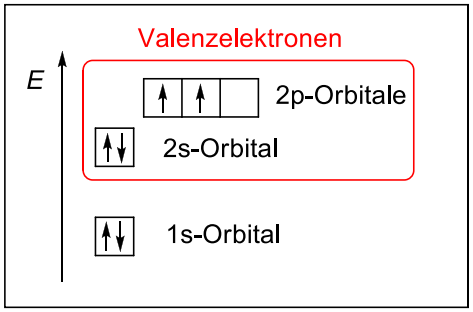


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs

Kohlenstoff als Element der 4. Hauptgruppe besitzt folgende Elektronenkonfiguration:



Grundzustand für Kohlenstoff

- Die Besetzung der Orbitale erfolgt so, dass zunächst energetisch tiefliegende Orbitale doppelt mit Elektronen besetzt werden (jedes Orbital kann maximal 2 Elektronen aufnehmen).
- Bei energetisch gleichwertigen Orbitalen (z.B. den 3p-Orbitalen) erfolgt die Besetzung nach der Hundschen Regel zunächst so, dass die Orbitale zunächst einzeln besetzt werden.

Für das Bindungsverhalten von Kohlenstoff spielt die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes jedoch keine Rolle. Sämtliche verschiedenartigen Bindungen des Kohlenstoffs leiten sich aus angeregten Zuständen ab, wobei immer alle 4 Valenzelektronen an den Bindungen beteiligt sind.

Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs

Hybridisierung von Orbitalen:

In angeregten Zuständen von Kohlenstoff werden das eine 2s-Orbital sowie ein bis drei der 2p-Orbitale zu sogenannten Hybridorbitalen kombiniert. Diese Hybridorbitale tragen in unterschiedlichem Maße Eigenschaften der Ausgangsorbitale.

- Kombination eines s uns eines p-Orbitals: → sp-Hybridorbital
- Kombination eines s und zweier p-Orbitale: → sp^2-Hybridorbital
- Kombination eines s und aller drei p-Orbitale: → sp^3-Hybridorbital

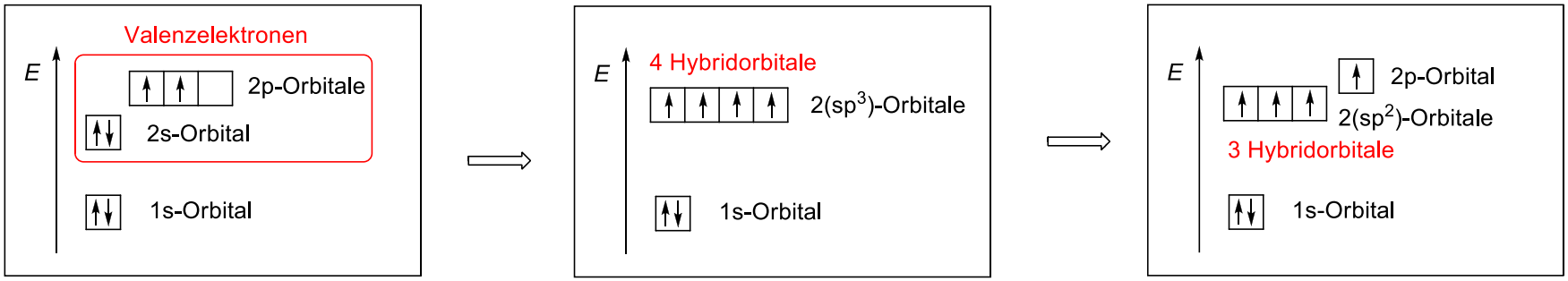
Die hochgestellte Zahl gibt an, wie viele Orbitale (hier p-Orbitale) an der Hybridisierung beteiligt sind.

Auch hier ist es so, dass die Anzahl der Hybridorbitale der Summe der Ausgangsorbitale entspricht, d.h. aus einem s-Orbital und einem p-Orbital entstehen zwei sp-Hybridorbitale, aus einem s-Orbital und drei p-Orbitalen entstehen vier sp^3-Hybridorbitale.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs

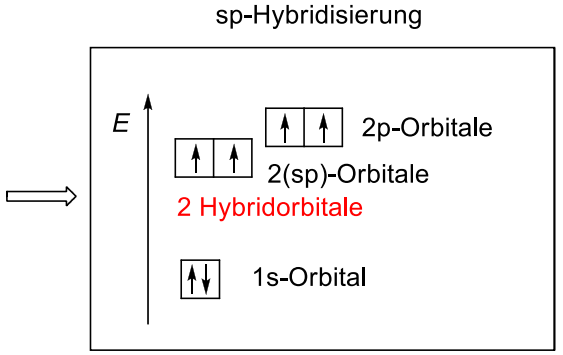
Hybridisierung von Orbitalen:



Grundzustand für Kohlenstoff

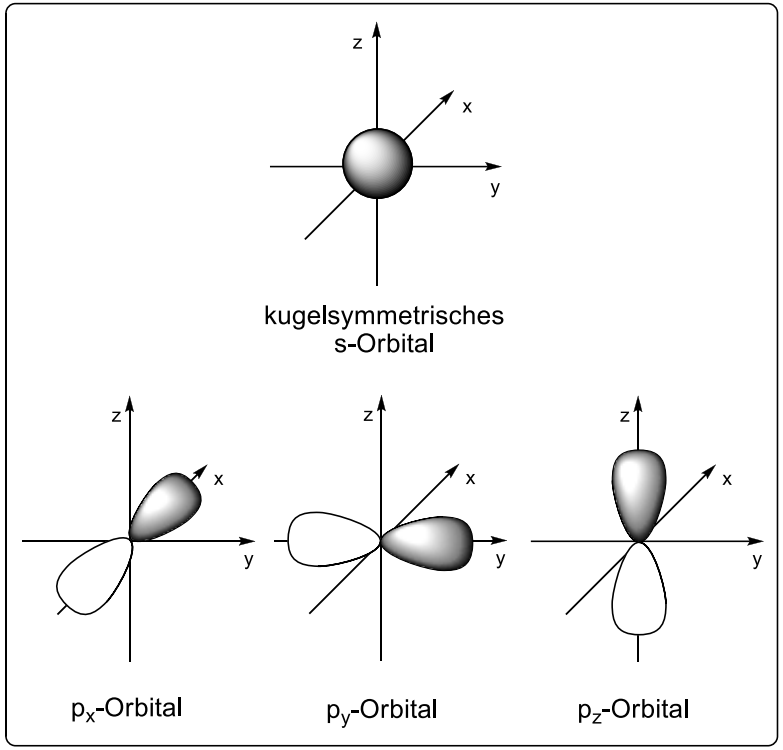
angeregter Zustand für Kohlenstoff

Kohlenstoff kann 3 verschiedene Hybridisierungen eingehen. Daraus resultieren in der Praxis auch 3 verschiedene Bindungstypen.

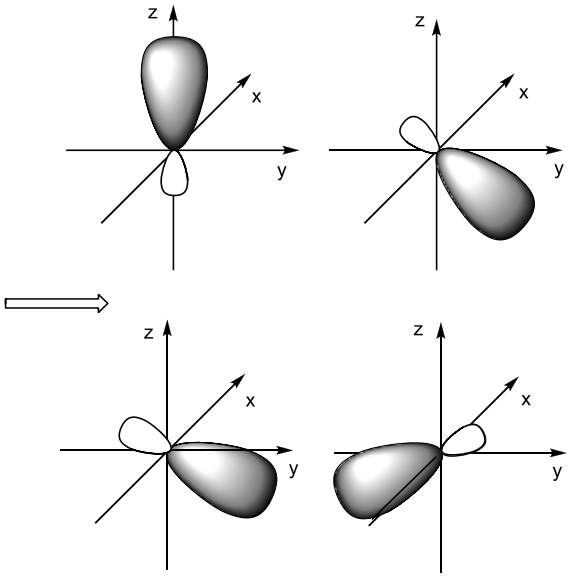


Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs

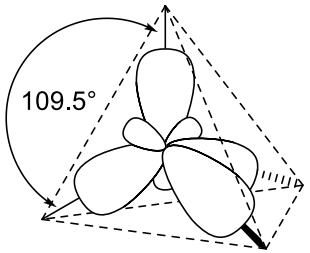
sp^3-Hybridisierung:



vier sp^3-Hybridorbitale



Die vier sp^3-Hybridorbitale zeigen zu den Ecken eines Tetraeders.



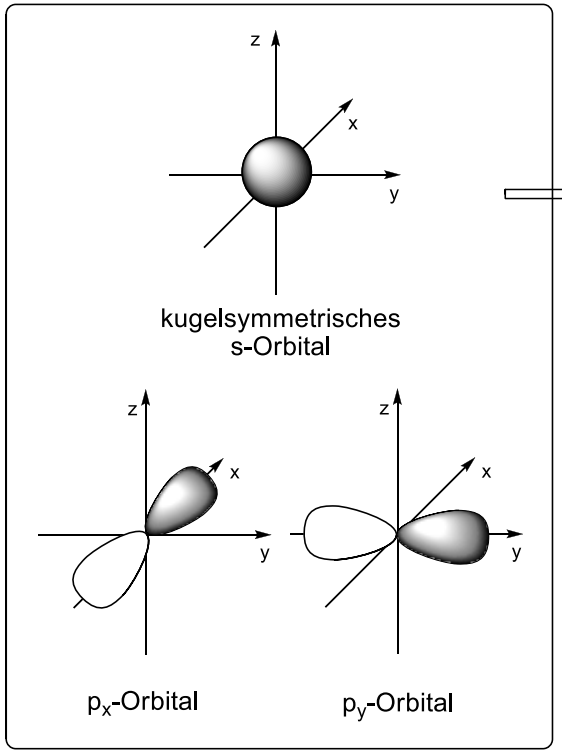
Tetraeder

sp^3-hybridisierter Kohlenstoff kann zu 4 Nachbarn gleichartige Bindungen eingehen.

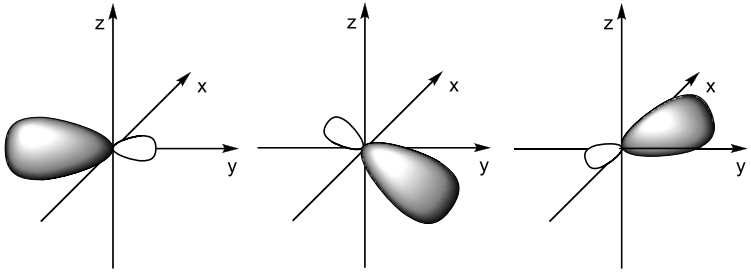
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs

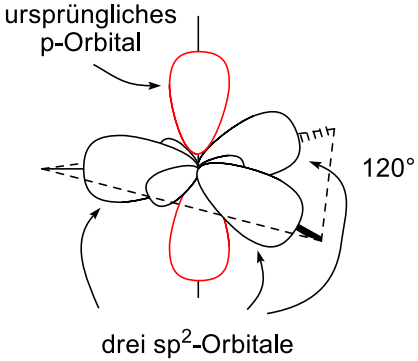
sp²-Hybridisierung:

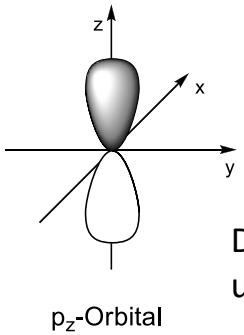


drei sp²-Hybridorbitale



Die drei sp²-Hybridorbitale liegen in einer Ebene mit einem Winkel von 120° zueinander.





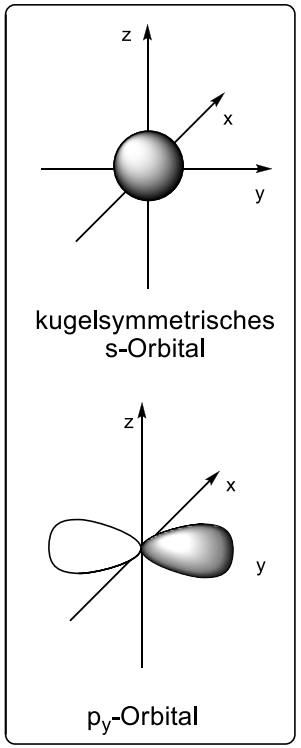
sp²-hybridisierter Kohlenstoff kann zu 3 Nachbarn Bindungen eingehen.

Das eine p-Orbital bleibt in seiner ursprünglichen Form erhalten.

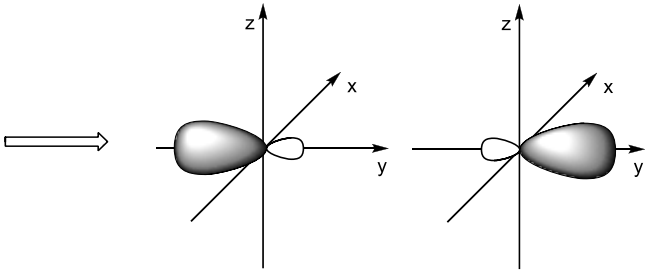
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs

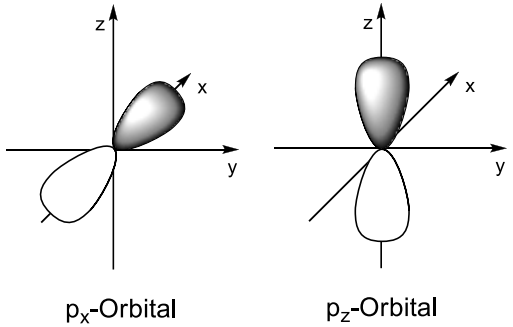
sp-Hybridisierung:

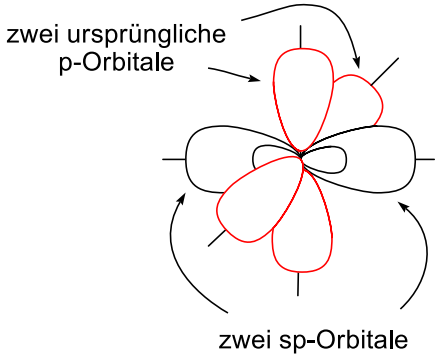


zwei sp-Hybridorbitale



Die beiden sp-Hybridorbitale sind linear angeordnet.





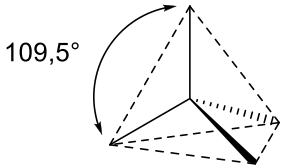
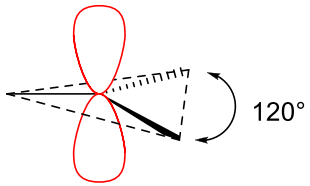
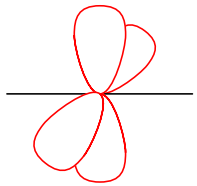
sp-hybridisierter Kohlenstoff kann zu 2 Nachbarn Bindungen eingehen.

Die beiden p-Orbitale bleiben in ihrer ursprünglichen Form erhalten.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs

Überblick:

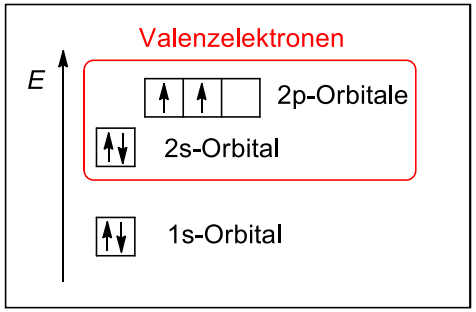
sp^3-Hybridisierung	sp^2-Hybridisierung	sp-Hybridisierung
		
tetraedrische Anordnung der 4 Bindungen	ebene Anordnung der 3 Bindungen, zusätzlich freies p-Orbital	lineare Anordnung der beiden Bindungen, zusätzlich zwei freie p-Orbitale
Bindungswinkel 109,5	Bindungswinkel 120°	Bindungswinkel 180°

Aus diesen 3 verschiedenen Bindungstypen des Kohlenstoffs setzt sich die gesamte Vielfalt der organischen Chemie zusammen.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

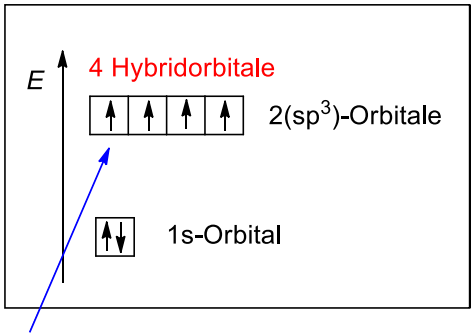
Der sp^3-hybridisierte Kohlenstoff

Hybridisierung von Orbitalen:



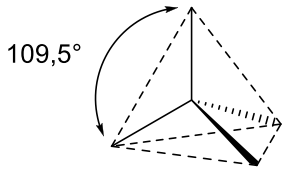
Grundzustand für Kohlenstoff

sp^3-Hybridisierung



jedes der 4 sp^3-Hybridorbitale ist einfach besetzt und kann noch jeweils 1 Elektron von einem Bindungspartner aufnehmen

sp^3-Hybridisierung



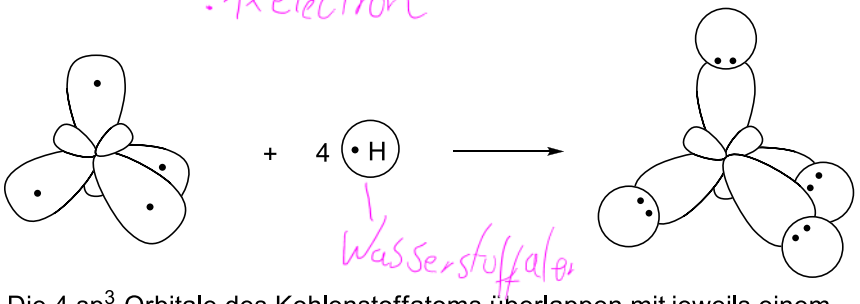
tetraedrische Anordnung der 4 Bindungen

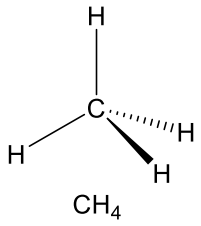
Bindungswinkel 109,5

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Alkane

Alkane: gesättigte Kohlenwasserstoffe, die nur sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatome und Wasserstoff enthalten

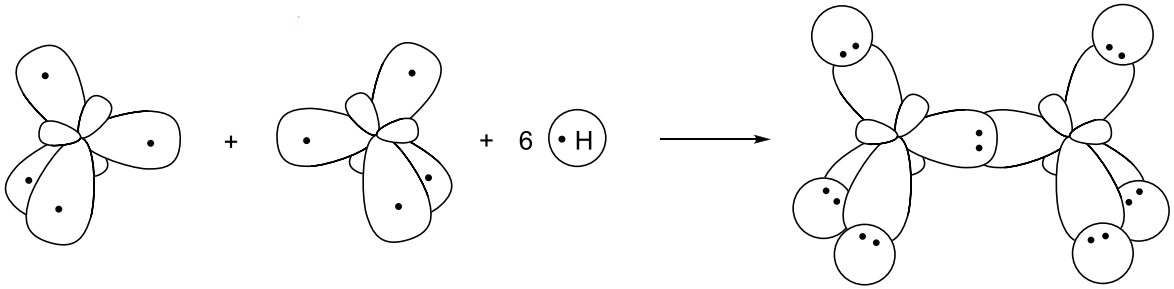


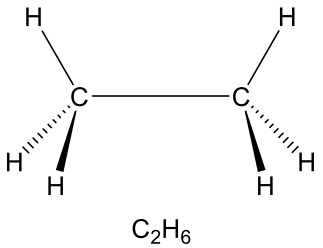


CH_4

Methan

Die 4 sp^3-Orbitale des Kohlenstoffatoms überlappen mit jeweils einem s-Orbital eines Wasserstoffatoms zu einer C-H-Bindung.





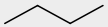
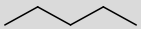
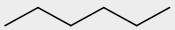
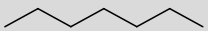
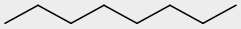
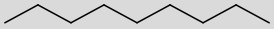
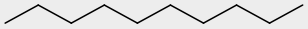
C_2H_6

Ethan

C-C-Bindungen entstehen durch Überlappung zweier sp^3-Orbitale von jeweils einem Kohlenstoffatom.

Alkane

die homologe Reihe der Alkane:

Name	Summenformel	Konstitutionsformel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Methan	CH_4		-182,6	-161,7
Ethan	$H_3C\text{-}CH_3$		-172,0	-88,6
Propan	$H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_3$		-187,1	-42,2
Butan	$H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$		-135,0	-0,5
Pentan	$H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$		-129,7	36,1
Hexan	$H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$		-94,0	68,7
Heptan	$H_3C\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH_3$		-90,5	98,4
Octan	$H_3C\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_3$		-56,8	125,6
Nonan	$H_3C\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_3$		-53,7	150,7
Decan	$H_3C\text{-}(CH_2)_8\text{-}CH_3$		-29,7	174,0

Die C_1-C_4-Alkane tragen Trivialnamen, die übrigen werden anhand griechischer Namen passend zur Anzahl an C-Atomen benannt. Die Summenformel aller Alkane ist C_nH_{2n+2}.

Alkane

die homologe Reihe der Alkane:

Name	Summenformel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Undecan	$C_{11}H_{24}$	-25,6	195,8
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	-9,6	216,3
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	-6	230
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	5,5	251
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	10	268
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	18,1	280
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	22,0	303
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	28,0	308
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	32	330
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	36,4	

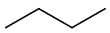
Name	Summenformel	Schmelzpunkt
Triacontan	$C_{30}H_{62}$	66
Tetracontan	$C_{40}H_{82}$	81
Pentacontan	$C_{50}H_{102}$	92
Hexacontan	$C_{60}H_{122}$	99
Heptacontan	$C_{70}H_{142}$	105
Octacontan	$C_{80}H_{162}$	
Nonacontan	$C_{90}H_{182}$	
Hectan	$C_{100}H_{202}$	

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Alkane

Formelschreibweise:

Heute ist die Zick-Zack-Schreibweise gebräuchlich. Dabei bedeutet jeder „Strich“ eine Einfachbindung. An den End- bzw. Eckpunkten der „Striche“ liegen Kohlenstoffatome, die jedoch der Übersichtlichkeit wegen nicht mit „C“ bezeichnet sind. Die Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber meist weggelassen.

Summenformel:	lineare Formel-schreibweise:	Zick-Zack-Schreibweise:
C_4H_{10} (Butan)	$H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	

Die räumliche Anordnung der Bindungen wird durch folgende Darstellungen widergegeben:

räumliche Darstellung der tetraedrischen Umgebung

— : Bindung liegt in der Papierebene

····· : Bindung zeigt aus der Papierebene nach hinten

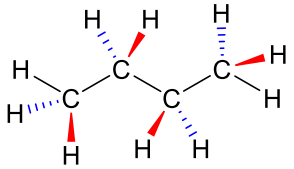
▬ : Bindung zeigt aus der Papierebene nach vorn

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Alkane

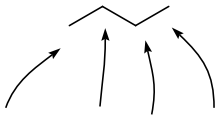
Formelschreibweise:

vollständige räumliche Darstellung von Butan



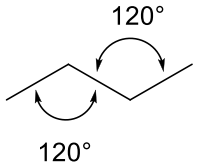
Bindungen in der Papierebene
H-Atome stehen vor der Papierbene
H-Atome liegen hinter der Papierebene

vereinfachte Darstellung



An jeder Ecke sitzt ein C-Atom (wird nicht eingezeichnet).

Die H-Atome werden nicht gezeichnet.



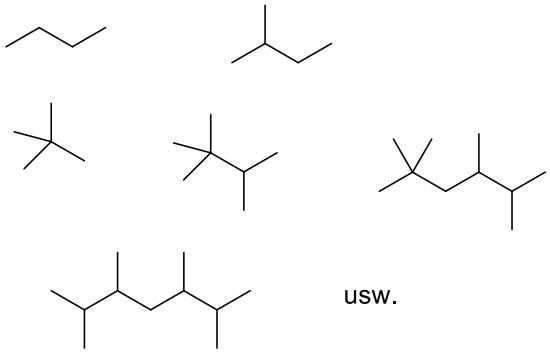
Obwohl der Bindungswinkel des sp^3-hybridisierten Kohlenstoffs 109,5 ° beträgt, wird für die Zick-Zack-Schreibweise der Einfachheit halber ein Winkel von 120° verwendet.

Methan und Ethan lassen sich mit dieser Schreibweise nur schlecht darstellen, so dass da die Summenformeln aussagekräftiger sind.

Alkane

verzweigte Alkane:

Neben linearen Alkanen gibt es auch eine sehr große Anzahl verzweigter Alkane.



C-Anzahl	Isomerenanzahl	C-Anzahl	Isomerenanzahl
C_1-C_3	1	C_{12}	355
C_4	2	C_{13}	802
C_5	3	C_{14}	1858
C_6	5	C_{15}	4347
C_7	9	C_{20}	366319
C_8	18	C_{25}	36797588
C_9	35	C_{30}	4111846763
C_{10}	75	C_{40}	62491178805831
C_{11}	159		

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

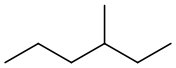
Nomenklatur von Alkanen

Der Name der Alkane leitet sich aus dem zur Anzahl der Kohlenstoffatome gehörenden Stammnamen ab, wobei der Suffix „an“ lautet.

Eine Kohlenstoffkette mit 6 C-Atomen heißt Hexan (von gr. hexa = 6). Mögliche Verzweigungen der Kette werden als Substituenten bezeichnet. Der Name eines solchen Substituenten wird ebenfalls aus dem zur Anzahl der C-Atome passenden Stammalkan mit dem Suffix „yl“ gebildet.

6 C-Atome ⟶ Hexan

Der Name der C_6-Kette ist "Hex", die Endung "an" gibt an, dass es sich um einen gesättigten Kohlenwasserstoff (also ein Alkan) handelt.



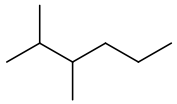
Dieses Hexan besitzt eine Verzweigung mit einem C-Atom. Der Name dieses Substituenten lautet "Methyl" und ist von Methan abgeleitet.

häufige Substituenten:

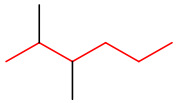
CH_3-	Methyl
H_3C-CH_2-	Ethyl
H_3C-CH_2-CH_2-	Propyl

Nomenklatur von Alkanen

Gesucht wird der Name dieses verzweigten Alkans:

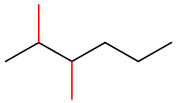


1. Bestimmung der längsten Kette von C-Atomen. Deren Anzahl legt den Wortstamm fest.



Die längste durchgehende Kette hat 6 C-Atome, damit ist es ein Hexan.

2. Dieses Hexan besitzt zwei Verzweigungen mit jeweils einem C-Atom.



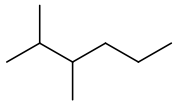
Beide Substituenten heißen "Methyl", da sie ein C-Atom besitzen
und sich so von Methan ableiten.

3. Die Anzahl an gleichartigen Substituenten wird durch griechische Zahlwörter festgelegt. Dazu werden „mono“, „di“, „tri“, „tetra“, „penta“ usw. verwendet

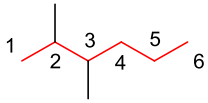
Zwei Substituenten werden durch den Präfix "Di"- gekennzeichnet.
In diesem Fall ist es ein "Dimethylhexan".

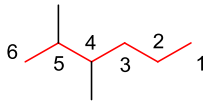
Nomenklatur von Alkanen

Gesucht wird der Name dieses verzweigten Alkans:

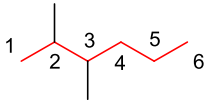


4. Die Position der Substituenten wird durch arabische Ziffern angegeben. Dabei wird die Hauptkette von einem Ende beginnend nummeriert. Mehrere Zahlen werden durch Kommata getrennt.



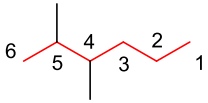


5. Oftmals ergeben sich bei der Nummerierung verschiedene Möglichkeiten, je nachdem, von welchem Ende begonnen wird. Dann wird die Nummerierung so gewählt, dass sich die Substituenten an Positionen mit möglichst kleinen Zahlen befinden.



Die Methylsubstituenten befinden sich hier an den Positionen 2 und 3.

Der Name lautete demnach 2,3-Dimethylhexan.
Dieser Name ist korrekt.



Bei dieser Nummerierungsweise befinden sich die Methylgruppen an Position 4 und 5.

Der Name lautete hier 4,5-Dimethylhexan.
Dieser Name ist nicht korrekt.

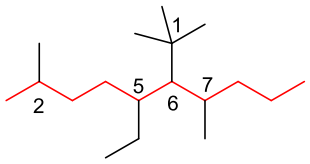
Nomenklatur von Alkanen

6. Besitzt ein Molekül zwei oder mehrere Ketten gleicher Länge, so ist die Stammkette diejenige mit den meisten Substituenten.

7. In der Seitenkette trägt jenes C-Atom die Nummer 1, welches mit der Hauptkette verbunden ist.

8. Die Substituenten werden in alphabetischer Reihenfolge geordnet, dabei fließen die Multiplikativpräfixe (di, tri, tetra etc.) bei der Festlegung der Reihenfolge nicht mit ein (Ethyl vor Methyl, Ethyl auch vor Dimethyl), Ausnahme ist, wenn „di“, „tri“ usw. Bestandteil des Verzweigungsnamens sind (in Klammern stehen).

Bsp:



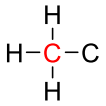
6-(1,1-Dimethylethyl)-5-ethyl-2,7-dimethyldecan

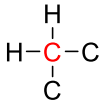
Nomenklatur von Alkanen

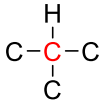
Trivialnamen:

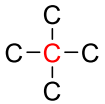
Viele Substituenten tragen aus historischen Gründen Trivialnamen, die die Benennung erleichtern.

Je nach dem, mit wie vielen anderen C-Atomen ein bestimmtes C-Atom gebunden ist, unterscheidet man primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre C-Atome.

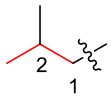

primäres C-Atom


sekundäres C-Atom

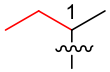

tertiäres C-Atom


quartäres C-Atom

Isopropyl- 1-Methylethyl-



Isobutyl- 2-Methylpropyl-

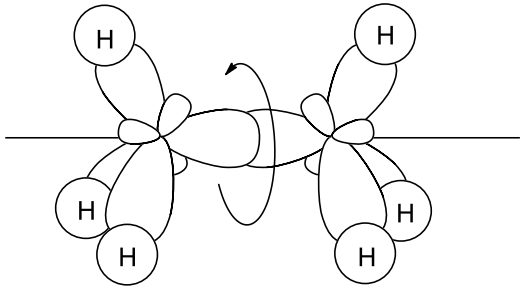


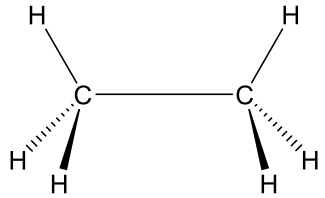
sec-Butyl- 1-Methylpropyl-

tert-Butyl- 1,1-Dimethylethyl-

n-Alkane (*n* für „normal“) sind linear, d.h. unverzweigt. Isoalkane hingegen sind verzweigt, wobei die Art der Verzweigung nicht spezifiziert wird. Hinter *iso*-Hexan können sich alle möglichen Methylpentane und Dimethylbutane verbergen.

Konformation von Alkanen





C_2H_6

Ethan

Da die sp^3-sp^3-σ-Bindung rotationssymmetrisch ist, besteht eine freie Drehbarkeit beider Methylgruppen bezüglich der C-C-Bindung in Ethan

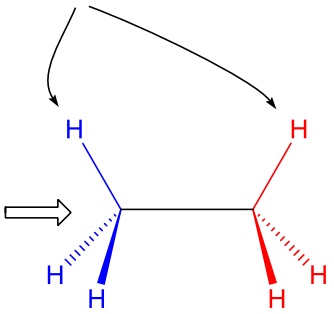
Durch die freie Drehbarkeit entlang der C-C-Bindung können die beiden Methylgruppen jede Stellung relativ zueinander einnehmen. Dabei ist jeder beliebige Drehwinkel möglich, so dass unendlich viele dieser „Rotationsformen“ existieren. Für die Darstellung dieses „Drehprozesses“ eignet sich die Newman-Projektion gut, in der Zickzack-Projektion sieht man die Unterschiede weniger deutlich.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

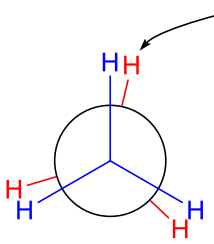
Newman-Projektion von Alkanen

beide H-Atome liegen in der Zeichenebene

z. B. Blickrichtung frontal entland der C-C-Bindung



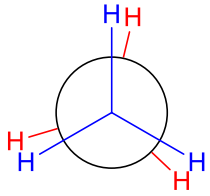
Beide H-Atome würden direkt in einer Linie hintereinander liegen. Da man dann das hintere nicht erkennen könnte, wird dieses etwas versetzt daneben gezeichnet.



In der Newman-Projektion schaut man entlang einer C-C-Bindung. Die 3 weiteren Bindungen des vorderen C-Atoms (als Kreis symbolisiert) zeigen jeweils im Winkel von 120° voneinander weg, die Bindungen werden eingezeichnet. Das hintere C-Atom wird durch das vordere komplett verdeckt. Die 3 Substituenten des hinteren C-Atoms werden auch eingezeichnet, aber deren Bindungen beginnen erst außerhalb des "Kreises".

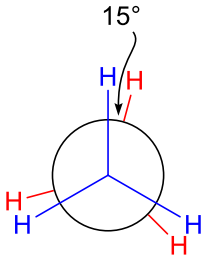
Hielte man jetzt gedacht die blaue Methylgruppe fest und dreht die rote um die zentrale C-C-Bindung, so wird dieser Drehwinkel in der Newman-Projektion ersichtlich

Drehwinkel 0°



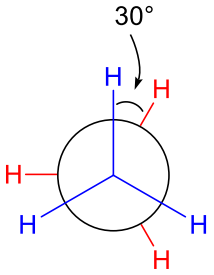
Drehen im Uhrzeigersinn um z.B. 15°

15°



Drehen im Uhrzeigersinn um z.B. erneut 15°

30°

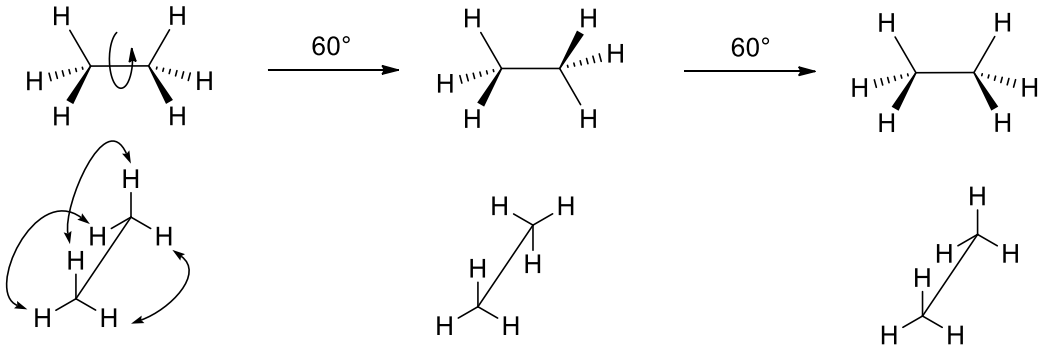


usw.

Prinzipiell ist jeder infinitesimal kleine Drehwinkel möglich (daher exisiteren auch unendlich viele dieser Rotamere bzw. Konformere), bei bestimmten Drehwinkeln resultieren jedoch besondere strukturelle Gegebenheiten.

Konformation von Alkanen

Konformation von Alkanen:



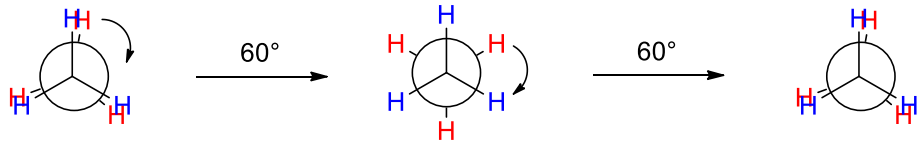
ekliptische Stellung aller H-Atome

gestaffelte Stellung aller H-Atome

ekliptische Stellung aller H-Atome

Die freie Drehbarkeit beider CH_3-Gruppen um die zentrale C-C-Bindung ist möglich. Diese Formen, die aus Rotation um die C-C-Bindung hervorgehen, nennt man Konformere oder Rotamere.

Newman-Projektion:



ekliptisch (eclipsed)

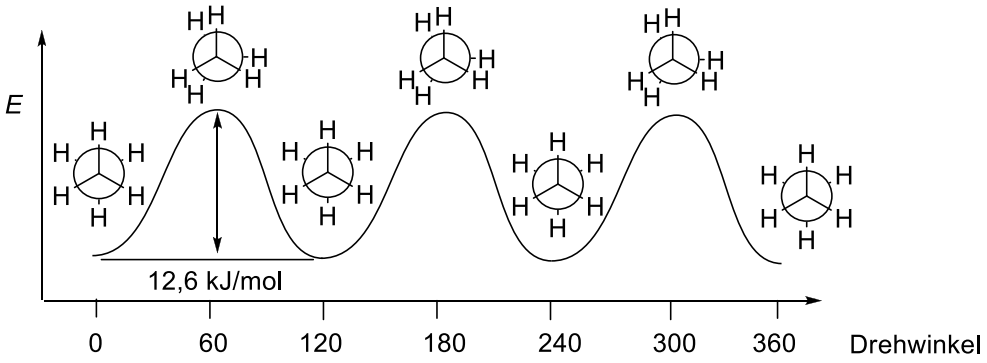
gestaffelt (staggered)

ekliptisch (eclipsed)

dieses Konformer ist wieder identisch zum Ausgangspunkt

Struktur von Alkanen

Energieunterschiede der Konformere:



Für die Rotation um die zentrale C-C-Bindung beträgt die Energiebarriere ca. 12,6 kJ/mol.

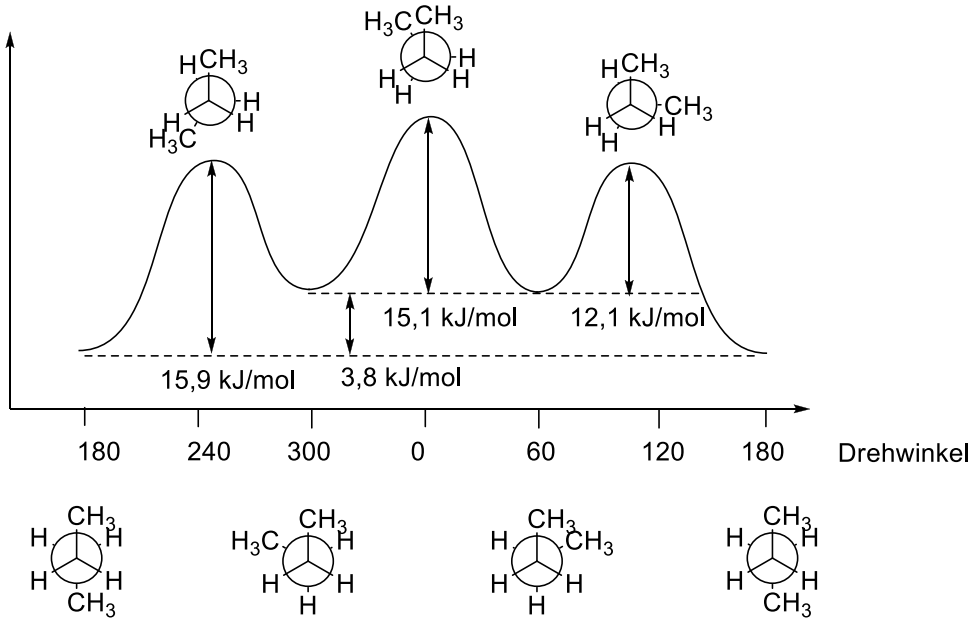
Die Konformere mit einer ekliptischen Stellung der H-Atome besitzen eine geringfügig höhere Energie als die Konformere mit einer gestaffelten Stellung der H-Atome. Ursache sind abstoßende Wechselwirkungen bei ekliptischen H-Atomen.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

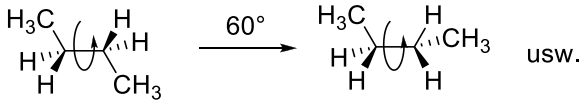
Struktur von Alkanen

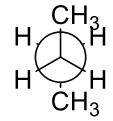
Konformere des Butans:

In Butan ist durch die beiden zusätzlichen Methylgruppen eine größere Anzahl von Konformeren als in Ethan möglich.



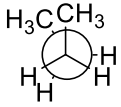
Fortgesetzte Rotation um die zentrale C-C-Bindung





anti-coplanare Konformation

energetisch günstigstes Konformer: beide Methylgruppen sind möglichst weit voneinander entfernt



syn-coplanare Konformation

energetisch ungünstigstes Konformer: beide Methylgruppen sind ekliptisch angeordnet

Vorkommen von Alkanen

Fossile Energieträger:

Erdgas: Hauptbestandteil Methan, in geringen Prozentmengen Ethan, Propan, Butan sowie Intertgase

Erdöl: je nach Herkunft sehr große Bandbreite an Alkanen und geringe Mengen an Aromaten. Die Weiterverarbeitung erfolgt in Raffinerien, Trennung nach Siedepunktbereichen.

- bis 100°C Leichtbenzin
- bis 200°C Rohbenzin
- 175-350°C Mitteldestillate (Petroleum, Gasöl)
- über 350°C schweres Heizöl

Methanhydrat: unter hohem Druck existente, kristalline Einschlussverbindung von Methan in Wasser, große Vorkommen in Tiefseegebieten, beim Transport an die Meeresoberfläche (Atmosphärendruck) wird das Methanhydrat instabil uns setzt wieder Methan frei

regenerative Energieträger:

Biogas: ca. 60% Methan, 35% CO_2, 3% Wasserdampf und <1% N_2/O_2

Methan ist das drittwichtigste anthropogene Treibhausgas (Freisetzung in Landwirtschaft, insbes. Tierzucht).

Vorkommen von Alkanen

Entstehung von Methan in der Natur:

Methanogenese: von speziellen Archaebakterien (sog. Methanogene) in anaerober Umgebung durchgeführte Reduktion von Kohlenstoffquellen zu Methan.
→ wichtige Funktion im Kohlenstoffkreislauf

$CO_2 + 4\,H_2 \rightarrow CH_4 + 2\,H_2O$
$4\,HCO_2H \rightarrow CH_4 + 3\,CO_2 + 2\,H_2O$
$CH_3CO_2H \rightarrow CH_4 + CO_2$

Alle dieser Reaktionen sind schwach exergonsich, die Energieausbeute genügt gerade so zum Überleben der Archaebakterien.

- anaerober Abbau von organischen Substanzen in Sedimenten → Faulgas/Sumpfgas
- Abbau über erdgeschichtlich lange Zeiträume → Erdgas
- Nutzung von Biomasseabfällen zur Herstellung von Biogas
- große Methanproduktion durch Wiederkäuer (Beitrag zum Treibhauseffekt)